

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 07013168  
 PUBLICATION DATE : 17-01-95

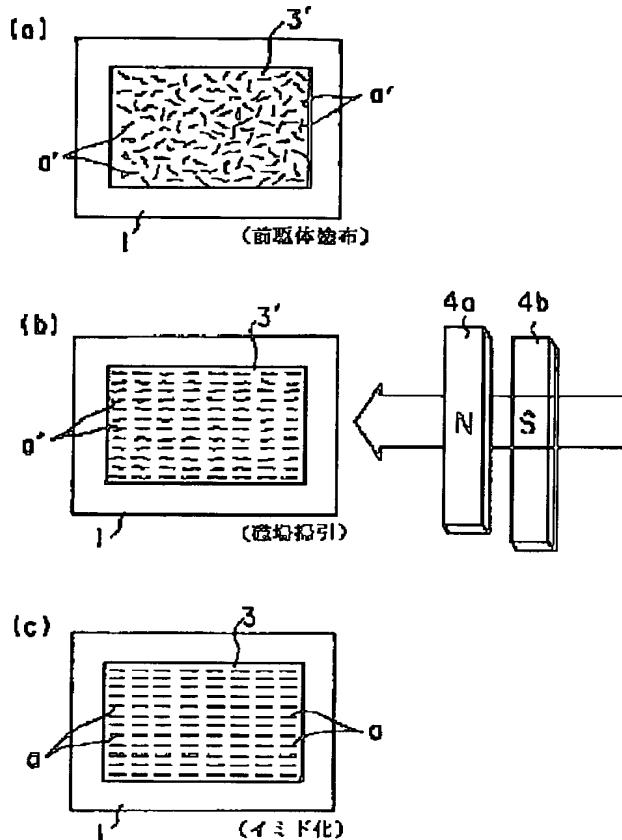
APPLICATION DATE : 29-06-93  
 APPLICATION NUMBER : 05158436

APPLICANT : CASIO COMPUT CO LTD;

INVENTOR : KOJIMA YOSHIHIDE;

INT.CL. : G02F 1/1337 G02F 1/1337

TITLE : ORIENTED FILM FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT AND ITS FORMATION



**ABSTRACT :** PURPOSE: To provide the oriented film which is provided with orientability to unidirectionally orient liquid crystal molecules without executing a rubbing treatment and is efficiently formable by consisting of the oriented film of a polyimide deriv. having a polarization structure having electron-withdrawing groups and unifying the directions of the polarization of the polarization structure in one direction.

**CONSTITUTION:** A polyimide precursor having the polarization structure provided with the electron-withdrawing groups is applied to the electrode forming surface of a substrate 1 formed with transparent electrodes, by which a precursor film 3' is formed. This substrate 1 is then passed between bar-shaped magnetic poles 4a and 4b arranged in parallel with each other by opposing, for example, an N pole and an S pole and the precursor film 3' is subjected to magnetic field sweeping by a magnetic field in the specified direction thereof. The directions of polarization of the respective magnetic field orientation block parts of the precursor film 3' are unified to one direction along the magnetic field sweeping direction and the directions of the molecules a' are unified accordingly. The precursor film 3' is baked in this state to imidize the polyamide imide precursor. The oriented film 3 consisting of the polyamide imide deriv. is thus formed.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-13168

(43)公開日 平成7年(1995)1月17日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
G 0 2 F 1/1337

識別記号  
5 2 5  
府内整理番号  
9225-2K  
9225-2K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 O.L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-158436

(22)出願日 平成5年(1993)6月29日

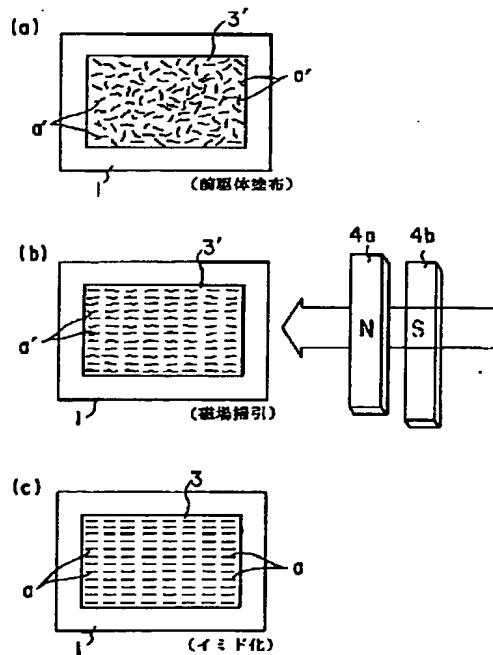
(71)出願人 000001443  
カシオ計算機株式会社  
東京都新宿区西新宿2丁目6番1号  
(72)発明者 小島 美英  
東京都八王子市石川町2951番地の5 カシ  
オ計算機株式会社八王子研究所内  
(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54)【発明の名称】 液晶表示素子用配向膜およびその形成方法

(57)【要約】

【目的】ラビング処理を行なうことなく液晶分子を一方  
向に配向させる配向性をもたせることができ、しかも能  
率良く形成することができる配向膜を得る。

【構成】基板1上に電子吸引基を備えた分極構造を有する  
ポリイミド前駆体を塗布した後、この前駆体膜3'を  
磁場掃引してその分極構造の分極の向きを一方向に揃え、  
その後前記ポリイミド前駆体をイミド化して、ポリ  
イミド誘導体からなる配向膜とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】液晶表示素子に用いる透明基板の上に設けられる配向膜であって、電子吸引基を備えた分極構造を有するポリイミド誘導体からなり、かつその分極構造の分極の向きが一方向に揃っていることを特徴とする液晶表示素子用配向膜。

【請求項2】前記ポリイミド誘導体は、芳香族ジアミン誘導体と多価カルボン酸無水物との反応物であることを特徴とする請求項1に記載の液晶表示素子用配向膜。

【請求項3】液晶表示素子に用いる透明基板の上に配向膜を形成する方法であって、前記透明基板の上に電子吸引基を備えた分極構造を有するポリイミド前駆体を塗布した後、このポリイミド前駆体の膜を磁場掃引してその分極構造の分極の向きを一方向に揃え、その後前記ポリイミド前駆体をイミド化することを特徴とする液晶表示素子用配向膜の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、液晶表示素子用配向膜およびその形成方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】液晶表示素子に用いる透明基板の上に設けられる配向膜（水平配向膜）は一般にポリイミドで形成されており、このポリイミドからなる配向膜としては、従来、ラビングによる配向処理を施した配向膜（以下、ラビング処理膜という）、あるいは、LB法（ラングミュア・プロジェクト法）により形成された配向膜（以下、LB膜という）が用いられている。

【0003】上記ラビング処理膜は、上記透明基板の上にポリアミック酸と長鎖アルキルアミンとを反応させてなるポリイミド前駆体を塗布し、この塗布膜をイミド化してポリイミド膜とした後、その膜面をラビング布によって一方向にラビングする方法で形成されており、このラビング処理膜は、一方向に液晶分子を配向させる配向性をもっている。

【0004】また、上記LB膜は、透明基板の上にLB法によって上記ポリイミド前駆体の単分子膜を複数層に積層し、この積層膜をイミド化してポリイミド膜とする方法で形成されている。

【0005】上記LB法は、静水面上に単分子膜を作り、あらかじめ水中に垂直に浸漬させておいた基板を一定速度で引上げながら、水面上の単分子膜を基板上に被着させて行く方法であり、この方法で基板上に被着させた単分子膜は、その分子の向きが基板の引上げ方向に揃った膜であるため、このLB膜は、その膜面をラビング処理しなくとも、液晶分子を一方向に配向させる配向性をもっている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記ラビング処理膜は、その膜面をラビング布でラビングして

配向処理されるものであるため、ラビング時に塵が発生して膜表面が汚れ、液晶分子の配向性が悪くなるという問題をもっている。

【0007】また、アクティブマトリックス型の液晶表示素子では、その一方の基板に薄膜トランジスタ等のアクティブ素子を形成しているが、このアクティブ素子を形成した基板上に設ける配向膜を上記ラビング処理膜とすると、そのラビング時に発生する静電気によってアクティブ素子が絶縁破壊してしまう。

【0008】一方、上記LB膜は、その膜面のラビング処理が不要であるため、塵の発生による膜表面の汚れや静電気によるアクティブ素子の絶縁破壊は生じないが、その反面、所望の膜厚の配向膜を得るには、基板上へのLB法による単分子膜の被着を繰返してこの単分子膜を所定層に積層する必要があり、したがって、配向膜の形成能率が悪いという問題をもっている。

【0009】本発明は、ラビング処理を行なうことなく液晶分子を一方向に配向させる配向性をもたせることができ、しかも能率良く形成することができる液晶表示素子用配向膜を提供するとともに、あわせてその形成方法を提供することを目的としたものである。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の配向膜は、分極構造を有するポリイミド誘導体からなり、かつその分極構造の分極の向きが一方向に揃っていることを特徴とするものである。なお、前記ポリイミド誘導体としては、例えば、芳香族ジアミン誘導体と多価カルボン酸無水物との反応物がある。

【0011】また、本発明の配向膜の形成方法は、透明基板の上に電子吸引基を備えた分極構造を有するポリイミド前駆体を塗布した後、このポリイミド前駆体の膜を磁場掃引してその分極構造の分極の向きを一方向に揃え、その後前記ポリイミド前駆体をイミド化することを特徴とするものである。

## 【0012】

【作用】本発明の配向膜は、電子吸引基を備えた分極構造を有するポリイミド誘導体からなっており、かつその分極構造の分極の向きが一方向に揃っているため、液晶分子の自発分極との相互作用によって、液晶分子を一方向に配向させる。したがって、この配向膜は、ラビング処理を行なわなくても液晶分子を一方向に配向させる配向性をもっている。

【0013】また、この配向膜は、上記本発明の形成方法のように、透明基板の上に電子吸引基を備えた分極構造を有するポリイミド前駆体を塗布した後、このポリイミド前駆体の膜を磁場掃引してその分極構造の分極の向きを一方向に揃え、その後前記ポリイミド前駆体をイミド化することによって得ることができ、したがって、この配向膜は、能率良く形成することができる。

## 【0014】

【実施例】以下、本発明の配向膜について、その一実施例を図1～図5を参照し説明する。図1は配向膜を形成した透明基板の平面図、図2は図1の一部分の拡大断面図である。

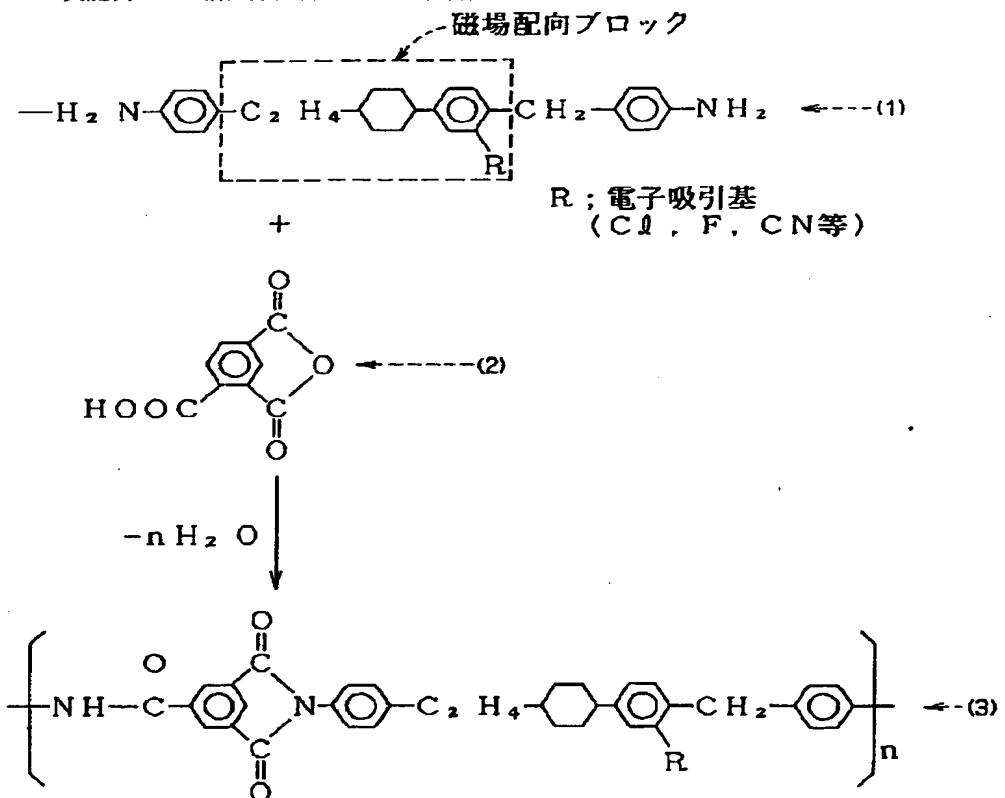
【0015】図1および図2において、1はガラス等からなる透明基板であり、この基板1上には透明電極2が形成され、その上に配向膜3が形成されている。この配向膜3は、電子吸引基を備えた分極構造を有するポリイミド誘導体からなっており、その分子aの向きはほぼ一向方に揃っている。

【0016】上記ポリイミド誘導体としては、例えば、芳香族ジアミン誘導体と多価カルボン酸無水物との反応物があり、この実施例では、前記芳香族ジアミン誘導体\*

\*の一種であるメチルジアニリン誘導体と、多価カルボン酸無水物の一種である無水トリメリット酸とを脱水閉環反応させて得た、ポリアミド・イミド誘導体を用いている。

【0017】次の【化1】は、上記ポリアミド・イミド誘導体を得る反応式を示しており、(1)の構造式で示されるメチルジアニリン誘導体と、(2)の構造式で示される無水トリメリット酸とを脱水閉環反応させると、(3)の構造式で示されるポリアミド・イミド誘導体が得られる。

【0018】  
【化1】



(1) ; メチルジアリニン誘導体

(2) ; 無水トリメリット酸

(3) ; ポリアミド・イミド誘導体

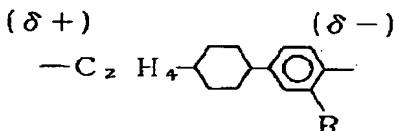
【0019】上記(1)の構造式で示されるメチルジアニリン誘導体は、その構造の中心に、磁場配向をとり得る磁場配向ブロックをもっており、この磁場配向ブロックは、その置換基Rが電子吸引基(塩素、弗素、シアノ等)であり、次の【化2】に示すように、電子吸引基側が負( $\delta -$ )に片寄り、反対側が正( $\delta +$ )に片寄った 50

電子密度分布をもっている。

【0020】

【化2】

### (磁場配向ブロック)



【0021】そして、上記メチルジアニリン誘導体の磁場配向ブロックに相当する部分は、このメチルジアニリン誘導体と上記無水トリメリット酸とを脱水閉環反応させてポリアミド・イミド誘導体を得た後も存在しており、この部分は上記【化2】に示したように分極している。

〔0022〕このため、上記ポリアミド・イミド誘導体からなる配向膜3は、 $\delta-$ 極と $\delta+$ 極とに分極した部分が配向膜全体にわたって分布した構造をなしており、その分極と液晶分子の自発分極との相互作用によって液晶分子を配向させる配向性をもっている。

【0023】すなわち、図3は上記配向膜3に分布している磁場配向ブロック部の分極の向きと、この配向膜3によって配向規制される液晶分子の分極の向きとの関係を示す模式図であり、Aは配向膜3の分極の向きを示し、Bは液晶分子の分極の向きを示している。なお、配向膜3の分極の向きAは、そのδ-極とδ+極が図4に示す方向にある向きであり、液晶分子の分極の向きBは、そのδ-極とδ+極が図5に示す方向にある向きである。

【0024】そして、上記配向膜3のδ-極は液晶分子のδ+極と引き合い、配向膜3のδ+極は液晶分子のδ-極と引き合うため、配向膜3に分布している分極の向きが一方向に揃っていれば、液晶分子が図3に示したように一方向に配向する。

【0025】したがって、上記配向膜3は、ラビング処理を行なわなくても、液晶分子を一方向に配向させる配向性をもっている。次に、本発明の配向膜の形成方法について、その一実施例を図6～図8を参照し説明する。

【0026】【工程1】まず、透明電極2を形成した基板1(図2参照)を洗浄した後、図6の(a)に示すように、前記基板1の電極形成面上に、電子吸引基を備えた分極構造を有するポリイミド前駆体、例えば、上記【化1】における(1)の構造式で示されるメチルジニアリソイド導体と(2)の構造式で示される無水トリメリット酸とを所定の割合で混合したポリアミド・イミド前駆体を、転写印刷法やスピンドルコート法等によって所望の膜厚に塗布し、前駆体膜3'を形成する。

【0027】なお、ポリアミド・イミド前駆体の塗布をスピンコート法によって行なうと、基板1の全面に前駆体が塗布されるため、基板1上にその全面わたって配向膜が形成されるが、基板周縁部の不要な配向膜は、後工程でフォトリソグラフィ法により除去すればよい。

【0028】この状態では、上記前駆体膜3'はその分子a'がランダムな向きにある構造をなしており、したがって、この前駆体膜3'の各部（メチルジアニリン誘導体の磁場配向ブロックに相当する部分）の分極の向きもランダムになっている。図7は、基板1上に塗布された前駆体膜3'の各部の分極の向きA'を模式的に示している。

【0029】【工程2】次に、図6の(b)に示すように、上記ポリアミド・イミド前駆体を塗布した基板1を、例えばN極とS極を対向させて互いに平行に配置した棒状磁極4a, 4bの間に通し、前記棒状磁極4a, 4b間に形成された一定方向の磁場によって前記前駆体膜3'を磁場掃引する。

【0030】なお、この磁場掃引は、前駆体膜3'にかかる磁場強度G(ガウス)を、数KG~20KGに設定し、数mm/sec~数mm/secの掃引速度(基板移動速度)で行なう。

【0031】このようにして、上記前駆体膜3'を一方に磁場掃引すると、この前駆体膜3'の各磁場配向ブロック部の分極の向きが磁場掃引方向に沿って一方向に揃い、それに連れて、分子a'の向きも揃う。図8は、磁場掃引後の前駆体膜の各部の分極の向きA'を模式的に示している。

【0032】 [工程3] この後は、上記磁場掃引後の状態、つまり前駆体膜3'の各部の分極の向きが一方向に揃っている状態のまま、この前駆体膜3'を焼成してポリアミド・イミド前駆体をイミド化し、図6の(b)に示すように、上述したポリアミド・イミド誘導体からなる配向膜3を形成する。

30 【0033】このポリアミド・イミド前駆体のイミド化は、例えばポリアミド・イミド前駆体の膜厚が0.1μmの場合で、焼成温度150～250℃、焼成時間30～60分の焼成条件で行なう。

〔0034〕このようにしてポリアミド・イミド前駆体を焼成すると、上記〔化1〕の反応式のように、メチルジアニリン誘導体と無水トリメリット酸とが脱水閉環反応し、ポリアミド・イミド誘導体となる。

【035】そして、上記メチルジアニリン誘導体の磁場配向ブロックに相当する部分は、上記脱水閉環反応によりポリアミド・イミド誘導体となった後も存在しており、この部分は上記「化2」に示したように分極しているため、上記のようにして形成されたポリアミド・イミド誘導体からなる配向膜3は、 $\delta$ -一極と $\delta$ +一極とに分極した部分が配向膜全体にわたって分布した構造をなしている。

【0036】なお、上記ポリアミド・イミド前駆体を焼成すると、その分子  $a'$  の向きがさらに揃い、形成された配向膜 3 が、その分子（ポリアミド・イミド誘導体の分子） $a$  の向きがほぼ一方向に揃った膜となる。

50 【0037】すなわち、上記配向膜の形成方法は、基板

1上に電子吸引基を備えた分極構造を有するポリイミド前駆体（上記実施例ではポリアミド・イミド前駆体）を塗布した後、このポリイミド前駆体の膜を磁場掃引してその分極構造の分極の向きを一方向に揃え、その後前記ポリイミド前駆体をイミド化するものである。

【0038】この製造方法によれば、形成する配向膜3の膜厚に応じてポリイミド前駆体を基板1上に塗布するだけで所望の膜厚の配向膜3を得ることができるから、従来のLB膜からなる配向膜を形成する場合のように、基板上へのLB法による単分子膜の被着を繰返してこの单分子膜を所定層に積層する必要はない。

【0039】また、この形成方法では、基板1上に塗布したポリイミド前駆体の膜を磁場掃引することによってその分極構造の分極の向きを一方向に揃えているため、従来のラビング処理膜からなる配向膜を形成する場合のように、配向膜面をラビングして配向処理する必要もない。

【0040】したがって、この形成方法によれば、液晶分子を一方向に配向させる配向性をもつ配向膜3を能率良く形成することができる。また、この形成方法によれば、配向膜面のラビング処理は不要であるから、ラビングによる発塵で膜表面が汚れて液晶分子の配向性が悪くなることはないし、また配向膜面をラビング処理する場合のように静電気が発生することもないため、アクティブラミックス型の液晶表示素子に用いる基板のように、配向膜を形成する面に薄膜トランジスタ等のアクティブ素子がある場合でも、このアクティブ素子を静電気によって絶縁破壊させてしまうことはない。

【0041】なお、上記実施例では、配向膜3を、芳香族ジアミン誘導体の一種であるメチルジアニリン誘導体と、多価カルボン酸無水物無水トリメリット酸の一種であるとの反応物（ポリアミド・イミド誘導体）で形成したが、この配向膜3は、他の芳香族ジアミン誘導体と多価カルボン酸無水物との反応物であるポリイミド誘導体で形成してもよいし、また、電子吸引基を備えた分極構造を有するものであれば、他のポリイミド誘導体で形成してもよい。

【0042】

【発明の効果】本発明の配向膜は、分極構造を有するポ

リイミド誘導体からなり、かつその分極構造の分極の向きが一方向に揃っていることを特徴とするものであるから、ラビング処理を行なうことなく液晶分子を一方向に配向させる配向性をもたせることができる。

【0043】また、本発明の配向膜の形成方法は、透明基板の上に電子吸引基を備えた分極構造を有するポリイミド前駆体を塗布した後、このポリイミド前駆体の膜を磁場掃引してその分極構造の分極の向きを一方向に揃え、その後前記ポリイミド前駆体をイミド化することを特徴とするものであるから、上記本発明の配向膜を能率良く形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の配向膜の一実施例を示す、配向膜を形成した基板の平面図。

【図2】図1の一部分の拡大断面図。

【図3】配向膜に分布している分極の向きと、この配向膜によって配向される液晶分子の分極の向きを示す模式図。

【図4】配向膜のδ-極とδ+極の方向を示す図。

【図5】液晶分子のδ-極とδ+極の方向を示す図。

【図6】本発明の配向膜の形成方法の一実施例を示す、(a)は基板上にポリイミド前駆体を塗布した状態の平面図、(b)は磁場掃引を行なった状態の平面図、(c)はイミド化状態の平面図。

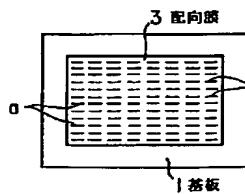
【図7】基板上に塗布された前駆体膜の各部の分極の向きを模式的に示す図。

【図8】磁場掃引後の前駆体膜の各部の分極の向きを模式的に示す図。

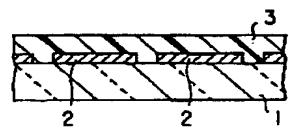
【符号の説明】

- 30 1…透明基板
- 2…透明電極
- 3…配向膜
- a…配向膜の分子
- A…配向膜の分極の向き
- B…液晶分子の分極の向き
- 3'…前駆体膜
- a'…前駆体の分子
- A'…前駆体膜の分極の向き

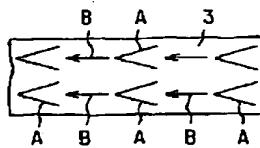
【図1】



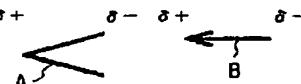
【図2】



【図3】

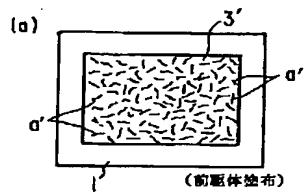


【図4】

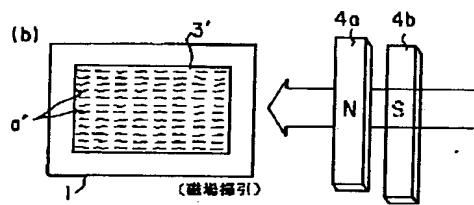


【図5】

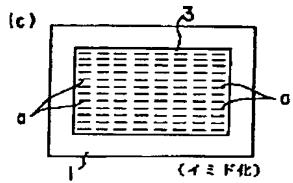
【図6】



(前躯体焼布)

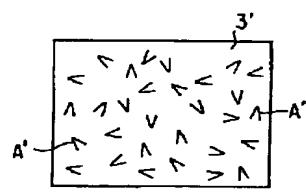


(磁場吸引)



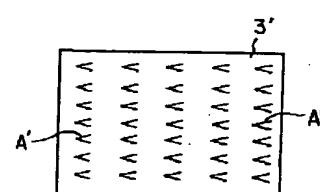
(イミド化)

【図7】



A'

【図8】



A'